



(2)

Int. Cl.:

C 08 f, 29/02

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/02

(10)
(11)

Offenlegungsschrift 2028 240

(21)
(22)
(43)

Aktenzeichen: P 20 28 240.0

Anmeldetag: 9. Juni 1970

Offenlegungstag: 23. Dezember 1970

(30)

Ausstellungsriorität: —

(32)

Unionspriorität

(32)

Datum:	11. 6. 69	15. 11. 69	27. 12. 69	27. 12. 69
	27. 12. 69	31. 3. 70	31. 3. 70	

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen:	45912-69	91184-69	104890-69	104891-69
	104892-69	27132-70	27133-70	

(54)

Bezeichnung: Gegen thermischen Abbau stabilisierte Polyolefinzusammensetzung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd., Tokio;
Shipro Kasei Kaisha Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter: Haßler, Dipl.-Phys. Dr. rer. nat. W., Patentanwalt,
5880 Lüdenscheid

(12)

Als Erfinder benannt: Onishi, Akiyoshi, Yokkaichi, Mie;
Fukuoka, Naohiko, Kobe, Hyogo (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

2028240

Dr. Werner Haßler
PATENTANWALT
520 LÜDENSCHEID
Arenberg 36-Postfach 1704

Lüdenscheid, 8. Juni 70
A 70109 -3

Anmelderin: Fa. Mitsubishi Petrochemical Company Ltd.
5-2, Marunouchi, 2-chome, Chiyoda-ku, Tokio, Japan
und

Fa. Shipro Kasei Kaisha Ltd., 18, 2-chome,
Kitadoshin-Cho, Kita-Ku, Osaka-Shi, Osaka-Fu, Japan

Gegen thermischen Abbau stabilisierte Polyolefinzusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine gegen thermischen Abbau stabilisierte Polyolefinzusammensetzung.

Polyolefine haben gute mechanische Eigenschaften und sind infolgedessen als Werkstoff für Spritzgußteile, Folien und Fasern brauchbar. Diese Zusammensetzungen lassen jedoch ihre Brauchbarkeit nicht im vollen Umfang zur Geltung kommen, weil sie gegenüber einem oxidativen Abbau in erhitztem Zustand unter Gegenwart von Luft empfindlich sind. Dieser Nachteil ist allen diesen Zusammensetzungen eigen. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit sind bereits verschiedene Antioxidantien oder Stabilisatoren vorgeschlagen worden. Doch sind diese nicht vollständig zufriedenstellend.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Polyolefinzusammensetzung mit einer verbesserten Stabilität gegen thermische Alterung oder thermischen Abbau.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Polyolefinzusammensetzung aus Olefin und einem Anteil eines Stabilisators in Form eines Esters einer Säure der Formel



wobei R ein C_8-C_{30} -Alkylrest und n eine ganze Zahl 2 oder 3

- 2 -

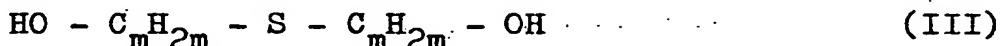
ist, mit einem Polyol aus der folgenden Verbindungsgruppe:

1) Polyole der Formel



mit R' als $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkenrest.

2) Polyole der Formel



mit m als einer ganzen Zahl 2 oder 3,

3) Polyole der Formel



mit R'' als $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylrest,

4) Glycerin und

5) Pentaerythrit-tetranitrat

wobei R, R', R'' gleiche oder verschiedene Reste innerhalb einer Verbindung sind.

Die Säurekomponente des Esters ist eine Alkylthio-propion- oder -buttersäure gemäß Formel I. Die Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkylrestes R spielt eine Rolle. Wenn ein sehr niedrig-Alkylrest vorliegt, kann ein Verdampfungsverlust des Esters bei der Erhitzung auftreten, wenn derselbe in die Polyolefinzusammensetzung eingebaut wird. Wenn jedoch ein übermäßig hoher-Alkylrest vorliegt, verringert sich die Verträglichkeit des Esters mit der Polyolefinzusammensetzung. Zwar ist die Obergrenze der Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Alkylrest R nicht sehr kritisch, doch die Untergrenze ist bedeutungsvoll, weil der Stabilisierungseffekt des Esters mindestens teilweise von der Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Alkylrest R abhängt. Ein Säureester, wo R ein Wasserstoffatom ist, hat einen kleinen oder gar keinen Stabilisierungseffekt auf die Polyolefinzusammensetzung, wenn er allein benutzt wird. Vorzugsweise verwendet man als Alkylrest R einen Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlen-

stoffatomen. Der Alkylrest R und der C_nH_{2n} -Alkenrest kann geradkettig oder verzweigtkettig sein.

Beispiele von brauchbaren Säuren sind

- 3-Octylthiopropionsäure
- 3-Dodecylthiopropionsäure
- 3-Tridecylthiopropionsäure
- 3-Tetradecylthiopropionsäure
- 3-Octadecylthiopropionsäure
- 18
8
12
- 3-Octylthiobuttersäure
- 3-Dodecylthiobuttersäure
- 3-Tridecylthiobuttersäure
- 3-Tetradecylthiobuttersäure
- 3-Octadecylthiobuttersäure
- 3-Octylthioisobuttersäure
- 3-Dodecylthioisobuttersäure
- 3-Octadecylthioisobuttersäure
- 4-Octylthiobuttersäure
- 4-Tridecylthiobuttersäure
- 4-Hexadecylthiobuttersäure
- 4-Octadecylthiobuttersäure

Je nach der Art der benutzten Alkohole lassen sich die als Stabilisator benutzten Ester in die folgenden fünf Gruppen einteilen:

1) Ester von Polyolen HO-R'-OH (II)

Der Alkenrest R' kann geradkettig oder verzweigtkettig sein.

Diese Ester sind Diester wo beide Hydroxylgruppen durch die jeweils angegebene Säure verestert sind.

Beispiele solcher Ester sind

- Äthylen-bis(3-dodecylthiopropionat)
- Äthylen-bis(3-octadecylthiopropionat)
- Tetramethylen-bis(3-dodecylthiopropionat)
- Tetramethylen-bis(3-octadecylthiopropionat)
- Pentamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat)

Pentamethylen-bis(3-octadecylthiopropionat)
 Heptamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat)
 Heptamethylen-bis(3-octadecylthiopropionat)
 Octamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat)
 Octamethylen-bis(3-octadecylthiopropionat)
 Nonamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat)
 Nonamethylen-bis(3-octadecylthiopropionat)
 Decamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat)
 Decamethylen-bis(3-octadecylthiopropionat)

2) Ester von Polyolen $\text{HO-C}_m\text{H}_{2m}-\text{S-C}_m\text{H}_{2m}-\text{OH}$ (III)

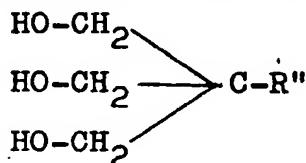
Der C_mH_{2m} -Alkenrest kann geradkettig oder verzweigtkettig sein.

Diese Ester sind Diester, wo beide Hydroxylgruppen durch die Säure verestert sind.

Beispiele solcher Ester sind

Bis(äthylen-3-octylthiopropionat)sulfid
 Bis(äthylen-3-dodecylthiopropionat)sulfid
 Bis(äthylen-3-tridecylthiopropionat)sulfid
 Bis(äthylen-3-tetradecylthiopropionat)sulfid
 Bis(äthylen-3-octadecylthiopropionat)sulfid
 Äthylen(3-dodecylthiopropionat)sulfid
 Äthylen(3-octadecylthiopropionat)sulfid
 Bis(äthylen-4-octylthiobutyrat)sulfid
 Bis(äthylen-4-dodecylthiobutyrat)sulfid
 Bis(äthylen-3-octadecylthiobutyrat)sulfid
 Bis(äthylen-3-octadecylthioisobutyrat)sulfid

3) Ester von Polyolen der Formel



Der Alkylrest R'' kann geradkettig oder verzweigtkettig sein.

Mindestens eine der drei Hydroxylgruppen ist durch die

- 5 -

betreffende Säure verestert.

Diese Polyole werden auch als Trimethylolalkane bezeichnet und umfassen insbesondere die folgenden Verbindungen

Trimethylolpropan

Trimethylolisopropylmethan

Trimethylolheptadecan

Die im Rahmen der Erfindung verwendbaren Ester sind Mono-, Di- oder Triester eines Trimethylolalkans mit einer der angegebenen Säuren. Diester und Triester sind vorzuziehen, vor allem Triester. Jedoch zeigen auch Monoester eine ausreichende Wirksamkeit. Die Alkylreste in einem Diester oder Triester können gleich oder verschieden sein.

4) Ester von Glycerin

Die Glyceride können Mono-, Di- oder Triglyceride mit einer der angegebenen Säuren sein. Diglyceride und Triglyceride sind vorzuziehen, insbesondere Triglyceride; jedoch zeigen auch Monoglyceride eine ausreichende Wirksamkeit.

5) Ester von Pentaerythrit-tetranitrat

Diese Ester können Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester mit einer der angegebenen Säuren sein. Diester, Triester und Tetraester sind vorzuziehen, wenn auch Monoester eine ausreichende Wirksamkeit zeigen. Die Alkylreste der höheren Ester können gleich oder verschieden sein.

Die genannten Ester sind bereits allein wirksam, damit eine Polyolefinzusammensetzung gegenüber thermischer Alterung oder thermischem Abbau widerstandsfähig wird, wenn diese Ester in die Zusammensetzung eingebaut werden. Eine merkliche synergistische Wirkung erhält man, wenn die Ester zusammen mit einem Phenol-Antioxidans mit sterischer Hinderung eingebaut werden. Phenol-Antioxidantien mit sterischer Hinderung, die die gewünschten Einflüsse erwarten lassen, sind einwertige oder mehrwertige Phenolverbindungen, wo ein Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylrest in mindestens einer der Orthostellungen zu einer

Hydroxylgruppe substituiert ist. Bevorzugte Substituenten enthalten 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Der Alkylrest ebenso wie der Aralkyl- und Cycloalkylrest kann ungesättigt sein. Die Phenolverbindungen können weiter substituiert sein. Es kann sich auch um Polyphenolverbindung handeln wie Bisphenol-, Triphenol- oder Tetrakisphenolverbindungen, wo die Phenolkerne durch eine Brückengruppe wie einen Alken-, Thioäther- oder Triazinoxyrest miteinander verknüpft sind.

Beispiele solcher Phenolverbindungen mit sterischer Hinderung sind:

2,6-Di-tertiär-butyl-p-cresol
2,6-Di-isobornyl-p-cresol
2,6-Bis(1-methyl-1-phenyl-äthyl)-p-cresol
2,6-Di-tertiär-butyl-4-nonylphenol
n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat
2,2'-Methylen-bis(4-äthyl-6-tertiär-butylphenol)
2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6- α -methylcyclohexylphenol)
4,4'-Thio-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol)
4,4'-Thio-bis(2-tertiär-butyl-6-methylphenol)
4,4'-Methylen-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol)
4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tertiär-butylphenol)
4,4'-Butyliden-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol)
4,4'-Butyliden-bis(2-isopropyl-5-methylphenol)
2,4-Bis(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenoxy)-6-(n-octylthio)-1,3,5-triazin
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol
1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan
Tetrakis [methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl) propionat] methan

Von einigen dieser Phenolverbindungen mit sterischer Hinderung nämlich solchen wie 2,6-Di-tertiär-butyl-p-cresol, 2,6-Di-isobornyl-p-cresol, 2,6-Bis(1-methyl-1-phenyl-äthyl)-p-cresol kann man erwarten, daß sie unter anderen einen thermischen

Abbau von Polyolefinzusammensetzungen innerhalb einer Verarbeitungsmaschine verhindern können.

Die Anteile der Ester und Phenol-Antioxidantien innerhalb der Polyolefinzusammensetzung liegen vorzugsweise bei 0,01 % oder mehr, noch besser bei 0,05 % oder mehr jeweils bezogen auf das Gewicht der Polyolefinzusammensetzung. Die oberen Grenzen dieser Anteile sind unkritisch. Abgesehen von Sonderfällen wird es nicht erforderlich sein, mehr als 1 % zuzufügen, da sich normalerweise mit einem Anteil von weniger als 1 % ausreichende Ergebnisse einstellen.

Polyolefinzusammensetzungen, die durch Einbau dieser Zusatzstoffe stabilisiert werden können, sind Homopolymere oder Mischpolymere von Olefinen wie Äthylen, Propylen, Buten-1 oder Polymermischungen, die diese Polymere enthalten.

Die Verfahrensweise und die Einrichtungen zum Eindringen des Stabilisators in die Kunststoffzusammensetzung können aus herkömmlichen Techniken ausgewählt werden, womit allgemein Zutände wie Stabilisatoren, Farbstoffe oder Füllstoffe in einen Thermoplasten eingemischt werden können.

Der Stabilisator nach der Erfindung kann in Verbindung mit einem anderen, damit verträglichen Zusatzstoff benutzt werden, bspw. organischen Phosphitestern, UltraviolettabSORbern, Metallwachsen. Die Polyolefinzusammensetzungen können außerdem Füllstoffe oder Pigmente enthalten.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsformen erläutert.

B e i s p i e l IA

Die Versuche im Ausführungsbeispiel IA und im folgenden Ausführungsbeispiel IB dienen zur Erläuterung der Stabilisierungswirkung der Ester eines Polyols II bei alleiniger Verwendung.

- 8 -

Beliebigen Anteilen von Polypropylenpulver mit einer Grenzviskosität von 1,9 gemessen in Tetralin bei einer Temperatur von 135°C und mit einem isotaktischen Anteil von etwa 98 % werden mit einer Stabilisatormenge vermischt. Art und Menge des Zusatzes bezogen auf den Kunststoff sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Jede Zubereitung wird in einem Mischer gemischt, geknetet und mittels eines Extruders granuliert. Der Extruder hat eine Zylindertemperatur von 230°C, einen L/D-Wert von 20 und einen inneren Zylinderdurchmesser von 20 mm. Das Granulat wurde dann bei einer Temperatur von 230°C in eine Folienform von 0,5 mm Dicke verspritzt. Die entsprechenden Teile werden als Probenkörper benutzt.

Die Beständigkeit gegen einen thermischen Abbau wird durch die Zeitdauer in Stunden abgeschätzt, wo der Probenkörper nach Erhitzung auf 140°C in einem Luftofen brüchig wird.

Probennummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermische Abbau (h)
1		ohne	weniger als 3
	1	Äthylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,3 %	52
	2	Pentamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat) 0,3 %	96
	3	Octamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat) 0,3 %	126
	4	Octamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat) 0,6 %	191
	5	Octamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat) 0,001 %	7
	6	Decamethylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,3 %	143

009852/2098

- 9 -

B e i s p i e l I B

Ähnliche Versuche wie im Beispiel IA werden für ein Propylen-äthylen-Mischpolymer mit einer Grenzviskosität von 2,3 gemessen in Tetralin bei 130°C und einem Äthylenanteil von 21 Gewichts-% durchgeführt.

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermischen Abbau (h)
Bezug	Probe		
2		ohne	weniger als 3
	7	Äthylen-bis(3-octadecyl-thiopropionat) 0,3%	50
	8	Pentamethylen-bis(3-dodecyl-thiopropionat) 0,3%	89
	9	Octamethylen-bis(3-dodecyl-thiopropionat) 0,3%	123

B e i s p i e l IIIA

Beliebige Anteile von Polypropylenpulver mit einer Grenzviskosität von 1,9 gemessen in Tetralin bei 135°C und einem isotaktischen Anteil von etwa 98 % werden mit einer Stabilisatormenge vermischt. Art und Menge jedes Zusatzstoffes bezogen auf die Kunststoffzusammensetzung sind in der folgenden Tabelle angegeben. Jede Zubereitung wird in einem Mischer gemischt, geknetet und mittels eines Extruders granuliert, dessen ZylinderTemperatur 230°C beträgt, der L/D-Wert beträgt 20 und der innere Zylinderdurchmesser 20 mm.

Das Granulat wird dann bei einer Temperatur von 230°C in eine Folienform mit einer Dicke von 0,5 mm verspritzt. Die erhaltenen Teile werden als Probenkörper benutzt.

Die Beständigkeit gegen thermischen Abbau wird durch die Zeitdauer in Stunden abgeschätzt, bei der der Probenkörper nach Erhitzung auf 140°C in einer Luftatmosphäre brüchig wird.

- 10 -

Probennr.	Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigk. gegen therm. Abbau
1			ohne	weniger als 3
	1		(C ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ CH ₂ C(=O)-O-CH ₂) ₄ -C	0,3 % 121
	2		(C ₁₈ H ₃₇ -S-CH ₂ CH ₂ C(=O)-O-CH ₂) ₄ -C	0,3 % 139
	3		(C ₁₈ H ₃₇ -S-CH ₂ CH ₂ C(=O)-O-CH ₂) ₄ -C	0,3 % 187
	4		(C ₁₈ H ₃₇ -S-CH ₂ CH ₂ C(=O)-O-CH ₂) ₃ C-CH ₂ OH	0,2 % 134
	5		C ₁₈ H ₃₇ -S-CH ₂ CH ₂ C(=O)-O-CH ₂ -C-(CH ₂ OH) ₃	0,3% 42
2			n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	0,3 % 136
3			4,4'-Butyldien-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol)	0,3 % 123
4			1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	0,3 % 137
5			1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol	0,3 % 239
6			Tetrakis [methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] methan	0,3 % 1 692
	6		(C ₁₂ H ₂₅ -S-CH ₂ CH ₂ C(=O)-O-CH ₂) ₄ -C	0,2 % mehr als 3 000
			n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	0,1 %

009852 / 2098

Probennr.	Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigk. gegen therm. Abbau
1			ohne	weniger als 3
	7		$(C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2C(=O)-O-CH_2)_4-C$ 4,4'-Butyliden-bis(2-tertiär-butyl- 5-methylphenol)	0,2 % mehr als 3 000 0,1 %
	8		$(C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2C(=O)-O-CH_2)_4-C$ 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy- 2-methylphenyl)butan	0,2 % mehr als 3 000 0,1 %
	9		$(C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2C(=O)-O-CH_2)_3-C-CH_2OH$ 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxybenzyl)benzol	0,2 % mehr als 3 000 0,1 %
	10		$C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2C(=O)-O-CH_2-C-(CH_2OH)_3$ Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propion]methan	0,2 % mehr als 3 000 0,1 %

Beispiel IIB

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIIA wurden aus einem Propylen-äthylen-Mischpolymer hergestellt, dessen Grenzviskosität 2,3 gemessen in Tetralin bei 135°C und dessen Äthylenanteil 21 Gewichts-% beträgt.

Pobennr.	Bezug Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen therm. Abbau
7		ohne	weniger als 3
11		$(C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2\overset{O}{\parallel}C-O-CH_2)_4C$	0,3 % 183
12		$(C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2\overset{O}{\parallel}C-O-CH_2)_3C-CH_2OH$	0,3 % 127
8		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	0,3 % 134
9		Tetrakis [methylen-3(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] methan	0,3 % 1 618
13		$(C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2\overset{O}{\parallel}C-O-CH_2)_4C$ 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	0,2 % mehr als 3 000
14		$(C_{18}H_{37}-S-CH_2CH_2\overset{O}{\parallel}C-O-CH_2)_3C-(CH_2OH)$ Tetrakis [methylen-3(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] methan	0,2 % mehr als 3 000 0,1 %

Beispiel IIIA

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIA werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren zubereitet.

009852/2098

Probenummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
1		ohne	weniger als 3
	1	Bis(äthylen-3-octylthiopropionat)sulfid 0,3%	148
	2	Bis(äthylen-3-dodecylthiopropionat)sulfid 0,3%	97
	3	Bis(äthylen-3-octadecylthiopropionat)sulfid 0,3%	134
2		n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat 0,3%	136
3		4,4'-butyldien-bis(2-tertiär-butyl-5- methylphenol) 0,3%	123
4		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan 0,3%	137
5		1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 0,3%	239
6		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionat)methan 0,3%	1692
	4	Bis(äthylen-3-dodecylthiopropionat)sulfid 0,2% n-Octadecyl-3-(3,5,di-tertiär-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat 0,1%	743
	5	Bis(äthylen-3-dodecylthiopropionat) sulfid 0,2% 4,4'-Butyldien-bis(2-tertiär-butyl-5- methylphenol) 0,1%	698
	6	Bis(äthylen-3-octadecylthiopropionat) sulfid 0,2% 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan 0,1%	1630

Probenummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
1		ohne	weniger als 3
	7	Bis(äthylen-3-octadecylthiopropionat) sulfid 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxybenzyl)benzol	0,2% 0,2%
	8	Bis(äthylen-3-octadecylthiopropionat) sulfid Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionat) methan	0,2% 0,1%

Ausführungsbeispiel IIIB

Ähnliche Proberörper wie im Beispiel IIB werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren zubereitet.

Probenummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
7		ohne	weniger als 3
	9	Bis(äthylen-3-dodecylthiopropionat)sulfid	0,3%
	10	Bis(äthylen-3-octadecylthiopropionat) sulfid	0,3%
8		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan	0,3%
9		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionat) methan	0,3%
	11	Bis(äthylen-3-dodecylthiopropionat)sulfid 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan	0,2% 0,1%

2028240

- 15 -

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
1		ohne	weniger als 3
	12	Bis(äthylen-octadecylthiopropionat sulfid) 0,2% Tetrakis methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat methan 0,1%	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel IVA

Ahnliche Probenkörper wie im Beispiel IIA werden mit anderen Gruppen von Stabilisatoren zubereitet.

009852 / 2098

Probennummer Bezug	Stabilisator Probe	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
1	ohne	weniger als 3
2	$(HSCH_2CH_2C=O - O - CH_2)_3-C_2H_5$	0,3% weniger als 3
1	$(C_8H_{17} - S - CH_2CH_2C=O - O - CH_2)_3-C - C_2H_5$ 0,3%	107
2	$(C_{12}H_{25} - S - CH_2CH_2C=O - O - CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,3%	113
3	$(C_{12}H_{25} - S - CH_2CH_2C=O - O - CH_2)_3-C - CH_3$ 0,3%	112
4	$(C_{18}H_{37} - S - CH_2CH_2C=O - O - CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,3%	175
5	$C_{18}H_{37} - S - CH_2CH_2C=O - O - CH_2 - C_2H_5 - (CH_2OH)_2$ 0,3%	42
6	$(C_{12}H_{25} - S - CH_2CH_2C=O - O - CH_2)_3-C - C_2H_5$ 0,3%	132
7	$(C_{12}H_{25} - S - CH_2CH(C(CH_3)O)C=O - O - CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,3%	148
8	$(C_{12}H_{25} - S - CH_2CH_2CH_2C=O - O - CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,3%	143
3	n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	0,3% 136

009852 / 2098

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
4		4,4'-Butyldien-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol) 0,3%	123
5		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,3%	137
6		1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 0,3%	239
7		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,3%	1692
	9	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ 0,2% n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat 0,1%	mehr als 3000
	10	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CHCH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ 0,2% 4,4'-Butyldien-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol) 0,1%	mehr als 3000
	11	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{S}-\text{CHCH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,1%	mehr als 3000
	12	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ 0,2% 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 0,1%	mehr als 3000
	13	O $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ 0,2% Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel IVB

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIB werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren hergestellt.

Probennummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
8		ohne	weniger als 3
	14	$(C_{12}H_{25}-S-CH_2CH_2C(=O)-O-CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,3%	106
	15	$(C_{12}H_{25}-S-CH(CH_3)CH_2C(=O)-O-CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,3%	130
9		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,3%	134
10		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,3%	1618
	16	$(C_{12}H_{25}-S-CH_2CH_2C(=O)-O-CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,2% 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl) butan 0,1%	mehr als 3000
	17	$(C_{12}H_{25}-S-CH(CH_3)CH_2C(=O)-O-CH_2)_3-C-C_2H_5$ 0,2% Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel VA

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIA werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren hergestellt.

Probennummer	Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
1			ohne	weniger als 3
2			$\text{HSCH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{HSCH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{HSCH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$	0,3% weniger als 3
1			$\text{C}_{8\text{H}_{17}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{8\text{H}_{17}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{8\text{H}_{17}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$	0,3% 97
2			$\text{C}_{12\text{H}_{25}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12\text{H}_{25}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{12\text{H}_{25}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$	0,3% 103
3			$\text{C}_{18\text{H}_{37}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{18\text{H}_{37}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{18\text{H}_{37}}\text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}}\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$	0,3% 136

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegeb thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
	4	$\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ HO - CH HO - CH ₂	0,3% 32
	5	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}$ 0,3% $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$	125
	6	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}$ 0,3% $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$	128
	7	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}$ 0,3% $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$	126
3		n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	0,3% 136
4		4,4'-Butyldien-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol)	0,3% 123

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
5		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy- 2-methylphenyl)butan 0,3%	137
6		1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di- tertiär-butyl-4-hydroxy-benzyl)benzol 0,3%	239
7		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,3%	1692
	8	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionat 0,1%	mehr als 3000
	9	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2$ 4,4'-Butyliden-bis(2-tertiär-butyl-5- methylphenol 0,1%	0,2% mehr als 3000

ORIGINAL INSPECTED

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
10		$\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{S} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{S} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHCH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \end{array} \quad 0,2\%$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{S} - \text{CHCH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ <p>1,1,3-Tris-(5-tertiär-butyl-4-hydroxy- 2-methylphenyl)butan 0,1%</p>	mehr als 3000
11		$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH} \end{array} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH} \end{array} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \end{array} \quad 0,2\%$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH} \end{array} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ <p>1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di- tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 0,1%</p>	mehr als 3000
12		$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \end{array} \quad 0,2\%$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ <p>Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)methan 0,1%</p>	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel VB

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIB wurden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren hergestellt.

- 23 -

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
8			weniger als 3
	13	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$	0,3% 100
	14	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{OH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$	0,3% 120
9		1,1,3-Tris-(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	0,3% 134
10		Tetrakis methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat methan	0,3% 1618
	15	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{O} - \text{CH}_2$ 1,1,3-Tris-(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	0,2% mehr als 3000 0,1%

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
	16	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH} \quad 0,2\%$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2$ <p>Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan</p>	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel VIA

Ähnliche Probenkörper wie im Ausführungsbeispiel IIA werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren zubereitet.

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
1		ohne	weniger als 3
2		$\left(\text{HSCH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_{4-\text{C}}$	0,3% weniger als 3
	1	$\left(\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_{4-\text{C}}$	0,3% 125
	2	$\left(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_{4-\text{C}}$	0,3% 131
	3	$\left(\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_{4-\text{C}}$	0,3% 189
	4	$\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} - (\text{CH}_2\text{OH})_3$	0,3% 48

Probenummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
	5	$\left(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_{4-\text{C}}$ 0,3%	137
	6	$\left(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_{4-\text{C}}$ 0,3%	134
3		n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat 0,3%	136
4		4,4'-Butyliden-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol) 0,3%	123
5		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,3%	137
6		1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 0,3%	239
7		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,3%	1692
7		$\left(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right)_{4-\text{C}}$ 0,2%	mehr als 3000
		n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat 0,1%	
8		$\left(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right)_{4-\text{C}}$ 0,2%	mehr als 3000
		4,4'-Butyliden-bis(2-tertiär-butyl-5-methylphenol) 0,1%	
9		$\left(\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right)_{4-\text{C}}$ 0,2%	mehr als 3000
		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,1%	

Probennummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $)_4 - \text{C}$ <p>0,2%</p> <p>1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di- tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol</p> <p>0,1%</p>	mehr als 3000
	11	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2$ $)_4 - \text{C}$ <p>0,2%</p> <p>Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan</p> <p>0,1%</p>	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel VIB

Ahnliche Probekörper wie im Beispiel IIB werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren zubereitet.

Probennummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
8		ohne	weniger als 3
	12	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $)_4 - \text{C}$ <p>0,3%</p>	128
	13	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2$ $)_4 - \text{C}$ <p>0,3%</p>	130
9		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan	134

Probennummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
10		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,3%	1618
	14	$\left(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_4 - \text{C}$ 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,1%	mehr als 3000
	15	$\left(\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 \right)_4 - \text{C}$ Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel VIIA

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIA werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren hergestellt.

Probennummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
1			weniger als 3
	1	Äthylen-bis(3-dodecylthiobutyrat) 0,3%	50
	2	Äthylen-bis(3-octadecylthioisobutyrat) 0,3%	58
	3	Äthylen-bis(4-octadecylthiobutyrat) 0,3%	51
	4	Propylen-bis(3-octadecylthiobutyrat) 0,3%	57
	5	Octamethylen-bis(3-octadecylthiobutyrat) 0,3%	89

Probennummer Bezug	Probe	Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
	6	Bis(äthylen-3-octadecylthiobutyrat) sulfid	93 0,3%
	7	Bis(propylen-3-octadecylthiobutyrat) sulfid	95 0,3%
2		n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat	136 0,3%
3		4,4'Butyliden-bis(2-tertiär-butyl-5- methylphenol)	123 0,3%
4		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan	137 0,3%
5		1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxybenzyl)benzol	239 0,3%
6		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionat) methan	1692 0,3%
	8	Äthylen-bis(3-dodecylthiobutyrat) n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat	570 0,2% 0,1%
	9	Äthylen-bis(3-octadecylthioisobutyrat) 4,4-Butyliden-bis(2-tertiär-butyl-5- methylphenol)	1240 0,2% 0,1%
	10	Äthylen-bis(4-octadecylthiobutyrat) 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan	1410 0,2% 0,1%
	11	Propylen-bis(3-octadecylthiobutyrat) 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di- tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol	2019 0,2% 0,1%

009852 / 2098

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
	12	Octamethylen-bis(3-octadecylthiobutyrat) 0,2% Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	mehr als 3000
	13	Bis(äthylen-3-octadecylthiobutyrat) sulfid 0,2% Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	mehr als 3000
	14	Bis(propylen-3-octadecylthiobutyrat) sulfide 0,2% Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel VII B

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIB werden mit einer anderen Gruppe von Stabilisatoren zubereitet.

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
7		ohne	weniger als 3
	15	Äthylen-bis(4-octadecylthiobutyrat) 0,3%	50
	16	Bis(äthylen-3-octadecylthiobutyrat) sulfid 0,3%	89
8		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan 0,3%	134
9		Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan 0,3%	1618
	17	Äthylen-bis(4-octadecylthiobutyrat) 0,2% 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan 0,1%	1283
	18	Bis(äthylen-3-octadecylthiobutyrat) sulfid 0,2% Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)methan 0,1%	mehr als 3000

Ausführungsbeispiel VIIIA

Die Versuche dieses Beispiels und des folgendes Beispiels VIIIB sollen die Stabilisierungswirkung von Estern eines Polyols II mit einem Phenol-Antioxidans zeigen. Folglich sind die Proben, wo die Ester allein benutzt sind, als "Bezug" bezeichnet.

Entsprechende Probenkörper wie im Beispiel IIA werden aus einer anderen Gruppe kombinierter Stabilisatoren zubereitet.

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermi- schen Abbau (h)
Bezug	Probe		
1		ohne	weniger als 3
2		Äthylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,3%	52
3		Propylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,3%	55
4		Pentamethyl-bis(3-dodecylthiopropionat) 0,3%	96
5		n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat 0,3%	136
6		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan 0,3%	137
7		1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 0,3%	239
8		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär- butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,3%	1692
	1	Äthylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,2%	1246
		n-Octadecyl-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat 0,1%	
	2	Äthylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,2%	1370
		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2- methylphenyl)butan 0,1%	
	3	Propylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,2%	
		1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di- tertiär-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol 0,1%	1920
	4	Pentamethylen-bis(3-dodecylthiopropionat) mehr als 0,2%	3000
		Tetrakis(methylen-2-(3,5-di-tertiär-butyl- 4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	

Ausführungsbeispiel VIIIB

Ähnliche Probenkörper wie im Beispiel IIB werden mit einer anderen Gruppe von kombinierten Stabilisatoren hergestellt.

Probennummer		Stabilisator	Beständigkeit gegen thermischen Abbau (h)
Bezug	Probe		
9		ohne	weniger als 3
10		Äthylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,3%	50
11		Propylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,3%	52
12		1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,3%	134
13		Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,3%	1618
	5	Äthylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,2% 1,1,3-Tris(5-tertiär-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan 0,1%	1347
	6	Propylen-bis(3-octadecylthiopropionat) 0,2% Tetrakis(methylen-3-(3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) methan 0,1%	mehr als 3000

Patentansprüche

1. Polyolefinzusammensetzung aus einem Polyolefin und einem Anteil eines Stabilisators in Form eines Esters einer Säure der Formel



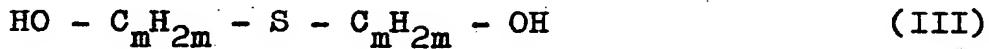
wobei R ein $C_8 - C_{30}$ -Alkylrest und n eine ganze Zahl 2 oder 3 ist, mit einem Polyol aus der folgenden Verbindungsgruppe

1) Polyole der Formel



mit R' als $C_2 - C_{12}$ -Alkenrest,

2) Polyole der Formel



mit m als ganzer Zahl 2 oder 3,

3) Polyole der Formel



mit R'' als $C_1 - C_{20}$ -Alkylrest,

4) Glycerin und

5) Pentaerythrit-tetranitrat

wobei R, R', R'' gleiche oder verschiedene Reste innerhalb einer Verbindung sind.

2. Polyolefinzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Diester der genannten Säure mit einem Polyol der Formel



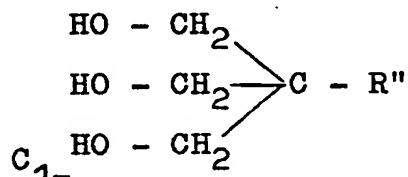
mit R' als $C_2 - C_{12}$ -Alkenrest.

3. Polyolefinzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet

durch einen Diester der genannten Säure mit einem Polyol der Formel

$\text{HO} - \text{C}_{\text{m}}\text{H}_{2\text{m}} - \text{S} - \text{C}_{\text{m}}\text{H}_{2\text{m}} - \text{OH}$
mit m als einer ganzen Zahl 2 oder 3.

4. Polyolefinzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Ester der genannten Säure mit einem Polyol der Formel



mit R'' als C_{12} -Alkylrest, mit Glycerin oder Pentaerythrit-tetranitrat.

5. Polyolefinzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator neben dem Ester ein Phenol-Antioxidans in Form einer Phenolverbindung mit sterischer Hinderung enthält.

6. Polyolefinzusammensetzung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch Homopolymere und Mischpolymere von Propylen und Äthylen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox

THIS PAGE BLANK (USPTO)